

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

① N° de publication : **2 712 310**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

② N° d'enregistrement national : **93 13603**

⑤ Int Cl⁸ : C 23 C 30/00 , 14/35 , 14/30 , B 65 D 65/40 , C 08 J
7/06

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 09.11.93.

③③ Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : 19.05.95 Bulletin 95/20.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *PECHINEY RECHERCHE* *Forme
juridique: Groupement d'Intérêt Economique régi par
l'Ordonnance du 23 Septembre 1967 — FR.*

⑦② Inventeur(s) : Benmalek Mohamed et Boubert
Yolande.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire : Pechiney Mougéot Jean-Claude.

⑤④ Revêtement transparent à propriété barrière pour film plastique d'emballage flexible.

⑤⑦ L'invention concerne un revêtement transparent de
film polymère pour emballage flexible formant couche bar-
rière de composition $Al_xSi_yO_z$ tel que:

$$0,05 < y/x < 0,25$$

$$0,8 < z/1,5x+2y < 1$$

Elle concerne également un matériau source pour le dé-
pôt physique en phase vapeur d'une couche barrière sur
un film polymère constitué d'un alliage d'aluminium com-
portant de 5 à 20% de silicium, ainsi qu'un procédé pour ré-
aliser ce dépôt.

FR 2 712 310 - A1



REVETEMENT TRANSPARENT A PROPRIETE BARRIERE
POUR FILM PLASTIQUE D'EMBALLAGE FLEXIBLE

5 DOMAINE TECHNIQUE

L'invention concerne les revêtements à propriétés barrière pour les films polymère destinés à l'emballage flexible des produits alimentaires ou des produits cosmétiques et d'hygiène.

10 ART ANTERIEUR

Pour l'emballage des produits alimentaires ou des produits cosmétiques et d'hygiène, il est nécessaire de disposer de matériaux constituant une barrière imperméable à l'humidité et à l'oxygène venant de l'extérieur et aux arômes pour éviter

15 leur migration vers l'extérieur de l'emballage.

Il existe différents types de matériaux assurant cette fonction. L'aluminium, sous forme de feuille mince ou de couche obtenue par métallisation sous vide d'un film de polymère, possède d'excellentes propriétés de barrière, mais il a
20 l'inconvénient d'être opaque, alors que l'on souhaite souvent des emballages transparents permettant au consommateur de visualiser le produit emballé.

On a pour cette raison développé des polymères barrière tels que le PVDC (polychlorure de vinylidène) ou l'EVOH (copolymère
25 éthylène vinyl alcool). Mais la pression environnementale pousse à la réduction des quantités de polymères dans les emballages, et plus spécialement lorsqu'il s'agit de polymères chlorés.

C'est pourquoi on a vu se développer récemment des dépôts sous
30 vide de type céramique possédant de bonnes propriétés barrière dans de larges conditions de température et de pression et permettant un recyclage du support. L'article "New transparent barrier coatings for food packaging", paru dans la revue "Papier+Kunststoff-Verarbeiter International" d'octobre 1992
35 décrit de manière assez complète les matériaux utilisés ainsi que les différents procédés de revêtement.

En ce qui concerne les matériaux, deux sont actuellement les

plus utilisés:

-l'alumine, obtenue par des techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD) telles que la pulvérisation cathodique (sputtering) ou l'évaporation, soit à partir de l'oxyde, soit à partir d'aluminium sous atmosphère d'oxygène. L'alumine est une bonne couche barrière pour l'humidité mais moins bonne pour l'oxygène, ce qui conduit à déposer des couches relativement épaisses, toujours supérieures à 40 nm, et diminue ainsi la productivité de l'opération de dépôt. De plus, la rigidité du réseau cristallin de la couche d'alumine rend celle-ci fragile, ce qui peut poser des problèmes lors des transformations ultérieures, en particulier au complexage.

-l'oxyde de silicium SiO_x , x étant généralement proche de 1,8. Le dépôt peut se faire par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PCVD) à partir d'organosilane. Ce procédé est encore assez onéreux et peu flexible. Il peut se faire également par évaporation, thermique ou par bombardement électronique, de monoxyde de silicium SiO , mais ce produit est très coûteux. Le dépôt obtenu est une bonne barrière à l'oxygène, mais moins bonne à l'humidité. Les paramètres de dépôt sont à régler de manière fine pour obtenir une valeur de x ni trop faible, ce qui nuit à la transparence du dépôt, ni trop élevée, ce qui diminue l'effet barrière.

Pour essayer de combiner les propriétés des deux matériaux, on a proposé de réaliser des dépôts multicouches, comme par exemple dans les demandes de brevet européenne EP 460966 (FLEX PRODUCTS) et japonaises JP 03 64449 (REIKO) et JP 02 194944 (TOPPAN PRINTING). Les solutions proposées sont cependant complexes et nécessitent des manipulations coûteuses. Ainsi, il est nécessaire de disposer d'un double équipement de dépôt ou d'une machine à plusieurs modules pour réaliser des dépôts dans la même configuration sans remise à l'air.

La demande de brevet japonais JP 03 23934 (TOYOBO) décrit un revêtement de formule SiAl_xO_y dans lequel x est compris entre 0,01 et 3 et y entre 1 et 6,5. L'oxyde mixte est déposé sous vid par évaporation sous bombardement électronique d'un mélange d'oxydes, par exemple d'un mélange de silic

et d'alumine de diamètre 5 mm. Ce procédé nécessite des matériaux de départ de grande pureté et de granulométrie contrôlée, ce qui rend leur coût élevé. D'autre part, l'ajustement entre l'aluminium et le silicium est assez
5 difficile à réaliser car l'alumine, dont la température de fusion est élevée, est plus difficile à évaporer que la silice.

BUT DE L'INVENTION

L'invention a pour but d'obtenir un revêtement transparent
10 pour film polymère d'emballage flexible présentant des propriétés de barrière élevées tant pour l'oxygène que pour l'humidité, ayant de bonnes propriétés d'adhérence et de résistance mécanique, pouvant être déposé en continu avec une productivité suffisante et à partir d'un matériau de base peu
15 coûteux.

OBJET DE L'INVENTION

L'objet de l'invention est un revêtement transparent de film polymère pour emballage flexible formant couche barrière de composition $Al_xSi_yO_z$ tel que:

$$20 \quad \begin{aligned} 0,05 < y/x < 0,25 \\ 0,8 < z/1,5x+2y < 1 \end{aligned}$$

Un autre objet de l'invention est un matériau source pour le dépôt physique en phase vapeur par voie réactive, d'une couche barrière sur un film polymère d'emballage flexible, ce
25 matériau étant constitué d'un alliage à base d'aluminium comportant de 5 à 20% en poids de silicium.

L'invention a enfin pour objet un procédé d'obtention d'une couche barrière sur film polymère par dépôt physique en phase vapeur par voie réactive du matériau source précédent.

30 DESCRIPTION DE L'INVENTION

La demanderesse a en effet constaté que, dans les dépôts du type $Al_xSi_yO_z$, il existait une plage particulière permettant de répondre aux exigences techniques et économiques de l'industrie de l'emballage, notamment des propriétés de
35 barrière à l'oxygène et à l'eau, la transparence, la flexibilité, la solidité et l'adhérence au substrat du revêtement, la productivité de l'opération de dépôt et le coût

du produit revêtu. Pour un rapport y/x inférieur à 0,05, correspondant à une teneur Si/Al+Si d'environ 5%, il s'avère que le dépôt est trop fragile. Inversement, quand y/x dépasse 0,25, correspondant à une teneur Si/Al+Si d'environ 20%, la
5 cible de matériau source devient cassante et difficile à manipuler

La teneur en oxygène du revêtement doit être légèrement sous-stoechiométrique par rapport aux oxydes Al_2O_3 et SiO_2 . Si on atteint la stoechiométrie, c'est à dire quand $z =$
10 $1,5x+2y$, l'effet barrière se dégrade. Inversement, si z est inférieur à $0,8(1,5x+2y)$, c'est la transparence qui se dégrade.

Il existe plusieurs techniques de dépôt susceptibles d'être utilisées pour obtenir les revêtements selon l'invention, mais
15 on utilise plus spécialement les techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD) dont les plus adaptées à l'objet de l'invention sont la pulvérisation cathodique et l'évaporation par bombardement électronique.

Ces techniques et leurs variantes sont décrites dans l'ouvrage
20 de BUNSHAH et al. "Deposition Technologies for Films and Coatings" Noyes Publications 1982.

La pulvérisation cathodique utilise une source solide et les atomes du dépôt sont éjectés de la source sous l'effet du bombardement des ions argon présents dans l'enceinte de dépôt
25 et accélérés par le champ électrique localisé entre la source (cathode) et le film à revêtir (anode). Le matériau à déposer est transféré d'un état solide à un autre état solide sans passer par l'état liquide. Lors du transfert, les atomes contribuent au plasma et subissent des chocs qui les rendent
30 très réactifs vis-à-vis des autres atomes du plasma ou du substrat. Le dépôt est donc fortement adhérent sur le film de polymère. D'autre part, ce film ne subit pas de dégradation thermique et la composition de la couche déposée est la même que celle du matériau source. Cependant, ces deux propriétés
35 des dépôts par pulvérisation cathodique ne sont plus conservées si on utilise des puissances électriques très élevées dans le but d'augmenter la vitesse de dépôt. Pour

obtenir sans ces inconvénients des vitesses de dépôt élevées, on utilise avantageusement un équipement de pulvérisation dit RF magnétron. L'échauffement du film étant réduit, on peut ainsi utiliser une large gamme de polymères tels que le

5 polyéthylène téréphtalate (PET), les polyamides, le polypropylène, le polystyrène et le polyéthylène, ces deux derniers ayant une sensibilité thermique élevée.

Dans la technique d'évaporation thermique, par chauffage direct ou par bombardement électronique, le matériau source

10 est porté à la fusion et s'évapore sous l'effet de sa tension de vapeur conditionnée par la température de chauffage et la pression régnant dans l'enceinte. Les atomes qui atteignent le film polymère ont une énergie cinétique faible et l'accrochage à la surface du film est limité. Pour y remédier, on peut

15 introduire une source de plasma près de la zone de dépôt de manière à activer la surface et améliorer l'adhérence. Dans le même but, on peut également faire subir au film un traitement préalable du type Corona qui peut être appliqué en continu.

La technique d'évaporation thermique implique un chauffage du

20 film à revêtir, ce qui rend difficile le traitement de polymères sensibles à la chaleur comme le polypropylène ou le polyéthylène. Pour s'affranchir de cet inconvénient, il faut refroidir le rouleau ou la plaque qui supporte le film.

Un autre inconvénient de l'évaporation est que, lorsque le

25 matériau source est un mélange ou un alliage de plusieurs constituants, on peut avoir une distillation du constituant le plus volatil; c'est le cas de l'aluminium quand on part d'un alliage aluminium-silicium. Dans ce cas, la couche déposée a une composition stoechiométrique différente de celle du

30 matériau source, très appauvrie en silicium. Pour remédier à cet inconvénient, on peut disposer de deux sources concomitantes donnant lieu à une co-évaporation, les conditions de chauffage des deux sources étant adaptées pour obtenir dans la couche déposée la composition désirée. Une

35 autre solution consiste à réaliser une évaporation flash dans laquelle on déplace, à l'aide d'un faisceau électronique puissant muni d'un système à balayage, un spot de chauffage

qui reste très peu de temps au même point de la source de manière à éviter la fusion et favoriser l'évaporation ou la sublimation instantanées. Pour cette raison, l'évaporation par bombardement électronique est mieux adaptée que l'évaporation par effet Joule ou par induction.

Quelle que soit la technique utilisée, le dépôt est réalisé en phase réactive, c'est à dire par introduction d'oxygène dans l'enceinte de vaporisation de manière à former des oxydes. Dans le cas de la pulvérisation cathodique, le flux d'oxygène introduit est compris entre 0,05 et 5 cm³ standard par minute et la pression totale pendant le dépôt est comprise entre 0,1 et 10 Pa. La puissance électrique délivrée à la source est comprise entre 50 et 400 W et le flux d'argon est compris entre 15 et 90 cm³ standard par minute.

Au cours du transfert de la source vers le substrat, les atomes d'aluminium et de silicium rencontrent les atomes d'oxygène et réagissent avec eux pour faire croître sur le film de polymère un oxyde mixte amorphe de composition homogène le long de toute l'épaisseur du dépôt. On obtient ainsi un mélange intime entre les deux oxydes, ce qui revient à former une infinité de multicouches des deux oxydes et de bénéficier en tout point de leurs propriétés combinées.

De plus, le substrat polymère voit arriver, lors de la formation de la première couche, à la fois des atomes d'aluminium et de silicium, ces derniers ayant un effet bénéfique sur l'adhérence du dépôt, en particulier pour des substrats peu réactifs comme les polyoléfines.

L'imbrication des deux oxydes permet de garder la souplesse de la silice et la compacité de l'alumine. Ainsi, lors de la diffusion d'un atome d'oxygène ou d'une molécule d'eau, le chemin direct ne peut être suivi du fait de l'imbrication des molécules d'oxyde.

Par ailleurs, comme le dépôt est sous-stoechiométrique par rapport à l'oxygène, contrairement aux dépôts d'alumine de l'art antérieur, les atomes d'aluminium non oxydés vont réagir avec l'oxygène ou l'eau pour former des oxydes plus denses (bayrite ou boehmite) qui améliorent l'effet barrière en

bloquant la migration des atomes d'oxygène ou des molécules d'eau. Ceci est particulièrement vrai lors de la stérilisation du produit emballé où, sous l'effet de la vapeur d'eau à 120°C, les atomes d'aluminium sont convertis en microcristaux de monohydrate d'alumine très dense.

Ceci entraîne qu'il n'est pas nécessaire d'avoir des dépôts de forte épaisseur pour stabiliser l'effet barrière. La réduction de la perméabilité du polymère est apparente à partir d'une épaisseur de 5 nm, l'effet barrière est effectif dès 10 nm, mais pour stabiliser l'effet, il est préférable d'atteindre 15 nm, ce qui est beaucoup plus faible que pour l'alumine ou la silice seules, où un effet barrière efficace n'est obtenu qu'à partir de 40 nm.

A ces faibles épaisseurs, l'importance de l'état de surface du substrat s'accroît et, si la rugosité du substrat est élevée, l'épaisseur du dépôt augmente également.

La combinaison des deux oxydes permet également d'accroître l'effet couvrant du dépôt, ce qui permet de diminuer l'épaisseur nécessaire pour couvrir la rugosité du substrat. Si l'emballage doit être stérilisé, il faut prévoir une épaisseur de dépôt plus élevée, mais qui reste inférieure de moitié à celle qui serait nécessaire, dans les mêmes conditions, avec les revêtements de l'art antérieur. Indépendamment du coût, il n'est pas souhaitable d'augmenter l'épaisseur du dépôt au delà du nécessaire, car on augmente du même coup les contraintes mécaniques dans la couche d'oxydes et on la fragilise, ce qui la rend inapte au complexage et à la fabrication de l'emballage.

Un des aspects essentiels de l'invention est d'utiliser comme matériau source pour le dépôt physique en phase vapeur un alliage aluminium-silicium de type courant dans lequel la teneur en silicium est comprise entre 5 et 20%. Ce type d'alliage est utilisé couramment pour la fabrication de pièces moulées pour l'industrie automobile et contient souvent des éléments d'addition tels que Fe, Cu, Zn, Mg ou Mn jusqu'à une teneur totale de 5%. Il s'agit donc de produits peu coûteux comparés aux produits très purs utilisés habituellement pour

les dépôts sous vide. La demanderesse a constaté, de manière surprenant, que la présence de ces éléments d'addition a peu d'influence sur les propriétés de barrière du dépôt et l'analyse par rétrodiffusion de particules chargées ou par rayons X montre que les teneurs initiales en impuretés ne se retrouvent pas dans le dépôt.

EXEMPLES

Exemple 1

On a réalisé un dépôt sur un film de PET (polyéthylène terephthalate) d'épaisseur 12 μm dans un équipement de pulvérisation cathodique magnétron type SCM 600 ALCATEL à partir d'une cathode d'alliage de fonderie AS12UN de composition suivante:

	Si	Cu	Zn	Mg	Mn	Fe	Ni	Ti
15	%	%	%	%	%	%	%	%
	12	1	0,5	0,3	0,5	0,9	0,3	0,15

La pression lors du dépôt est fixée à 0,3 Pa et l'oxygène est introduit sous un flux de 0,5 cm^3 par minute alors que celui de l'argon est de 55 cm^3 par minute. La puissance électrique délivrée à la cible est de 150 W. Avant le dépôt, le film est traité avec un plasma dans les mêmes conditions de pression et de flux mais à puissance de 50 W pendant un temps de l'ordre de 15 s. Après le dépôt à une épaisseur de 15 nm, la perméabilité du film à l'oxygène, mesurée selon la norme ASTM D3985, est de 0,9 $\text{ml/m}^2/\text{jour}$ et la perméabilité à l'eau, mesurée selon la norme ASTM F327, est de 2 $\text{g/m}^2/\text{jour}$. Les perméabilités à l'oxygène et à l'eau du film témoin de PET sont respectivement de 160 $\text{ml/m}^2/\text{jour}$ et 50 $\text{g/m}^2/\text{jour}$.

Exemple 2

Sur le même film et avec le même équipement que dans l'exemple précédent, on a réalisé un dépôt à partir d'un matériau-source en alliage AS7G de composition:

	Si	Fe	Mg	Cu	Mn	Ni	Zn	Sb	Ti
35	%	7	0,1	0,5	< 0,005	< 0,002	0,11	0,12	

La pression de traitement est de 0,5 Pa, l'oxygène est introduit sous un flux de 0,3 cm^3 par minute et l'argon à 55 cm^3 par minute. La puissance de dépôt est de 150 W avec un

décapage préalable à 50 W. Pour une épaisseur de dépôt de 22 nm, on a mesuré un perméabilité du film à l'oxygène de 1,2 ml/m²/jour et une perméabilité à l'au de 1,5 g/m²/jour.

Exemple 3

- 5 Dans des conditions identiques à l'exemple 1, mais en utilisant cette fois un alliage AS17U4G de composition suivante:

	Si	Fe	Cu	Mg	Mn	Ni	Ti	Zn
%	17	0,38	4,5	0,6	< 0,05		< 0,03	

- 10 avec une épaisseur de dépôt de 43 nm, on obtient une perméabilité à l'oxygène de 0,8 ml/m²/jour et une perméabilité à l'eau de 1,5 g/m²/jour.

15

20

25

30

35

REVENDECATIONS

- 1) Revêtement transparent de film polymère pour emballage flexible formant couche barrière de composition $Al_xSi_yO_z$ tel que:
5 $0,05 < y/x < 0,25$
 $0,8 < z/1,5x+2y < 1$
- 10 2) Matériau source pour dépôt physique en phase vapeur par voie réactive, d'une couche barrière sur un film polymère pour emballage flexible, constitué d'un alliage à base d'aluminium comportant de 5 à 20% de silicium.
- 15 3) Procédé pour réaliser une couche barrière sur un film polymère selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on projette, par dépôt physique en phase vapeur, un alliage aluminium-silicium comportant de 5 à 20% de silicium.
- 20 4) Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le dépôt physique en phase vapeur est une pulvérisation cathodique.
- 25 5) Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la pulvérisation cathodique est réalisée à l'aide d'un dispositif RF magnétron sous une pression totale comprise entre 0,1 et 10 Pa.
- 30 6) Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le flux d'argon dans l'enceinte de dépôt est compris entre 15 et 90 cm³ standard par minute
- 35 7) Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la puissance électrique délivrée à la source est comprise entre 50 et 400 W.

- 8) Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'oxygène est introduit dans l'enceinte de dépôt sous un flux compris entre 0,05 et 5 cm³ standard par minute.
- 5 9) Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le dépôt physique en phase vapeur est une évaporation réactive par bombardement électronique.
- 10 10) Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 9, caractérisé en ce que le film polymère subit, préalablement au dépôt, un traitement d'activation sous plasma.

15

20

25

30

35

INSTITUT NATIONAL

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREN° d'enregistrement
nationalde la
PROPRIETE INDUSTRIELLEétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFA 495102
FR 9313603

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9109, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A92, AN 91-063218 & JP-A-3 013 328 (TOYOCO KK) 22 Janvier 1991 * abrégé *	1
Y		3,4
A		5-10
X	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 387 (C-536) 14 Octobre 1988 & JP-A-63 130 770 (KOUJIYUNDO KAGAKU KENKYUSHO:KK) 2 Juin 1988 * abrégé *	2
Y		3,4
A		5-10
X	--- EP-A-0 279 550 (BOC GROUP INC) 24 Août 1988 * revendications 1-6 *	2
A		1,3-10
X	--- JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, vol.46, no.4, Avril 1963, U.S pages 161 - 167 J.C. WILLIAMS ET AL. 'PREPARATION OF THIN MULLITE FILMS' * figure 1 *	2
A		1,3-10
A	--- THIN SOLID FILMS, vol.96, no.3, Octobre 1982, CH pages 265 - 70 C. DESHPANDEY ET AL. 'PREPARATION AND PROPERTIES OF AL2O3 FILMS BY DC AND RF MAGNETRON SPUTTERING' * tableaux 2,3 *	5-8
	--- -/--	
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
18 Juillet 1994		Ekhult, H
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'un motif une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1
EPO FORM 1503 (01/93) (P&C/L)

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A,D	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9111, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A94, AN 91-077326 & JP-A-3 023 934 (TOYOBO KK) 31 Janvier 1991 * abrégé *</p> <p>-----</p>	9,10
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CLS)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
18 Juillet 1994		Ekhult, H
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'un moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite F : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>~ ~ ~ ~ ~ & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1
EPO FORM 1503 (REV. 11/83)